

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-003100

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.CI.

C08L 27/12  
C08K 3/22  
C08K 5/04  
C08K 5/17  
C08K 5/49

(21)Application number : 05-169537

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1993

(72)Inventor : KANEKO TAKEO  
SUGITANI KAZUTOSHI  
SAITO MASAYUKI

## (54) PRODUCTION OF BOTH FLUORORUBBER COMPOSITION AND CURED MOLDED PRODUCT THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluororubber composition causing no malmolding thereof in its molding through polyol curing in a mold, also good in mechanical properties by incorporating a polyol curing composition for fluororubber with, as curing promoter, an organic quaternary phosphonium salt plus a specific compound.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) 100 pts.wt. of a fluororubber produced by copolymerization between (1) vinylidene fluoride and (2) hexafluoropropylene, or between the components 1 and 2 and (3) tetrafluoroethylene, (B) 0.05-2 pts.wt. of an organic quaternary phosphonium salt (e.g. triphenylbenzylphosphonium chloride), (C) 0.05-2 pts.wt. of an organic quaternary ammonium hydrogensulfate (e.g. tetrabutylammonium hydrogensulfate) and/or a salt derived from 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene, (D) 0.1-10 pts.wt. of a polyhydroxy compound (pref. bisphenol AF) and (E) 0.5-30 pts.wt. of a metal oxide and/or metal hydroxide (e.g. magnesium oxide).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-3100

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 27/12	K J M			
C 08 K 3/22	K J G			
5/04	K J J			
5/17	K J K			
5/49				

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号	特願平5-169537	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)6月16日	(72)発明者	金子 武夫 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社玉川分室内
		(72)発明者	杉谷 和俊 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社玉川分室内
		(72)発明者	斎藤 正幸 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 フッ素ゴム組成物およびその加硫成形品の製造法

(57)【要約】

【構成】 (A) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム等、(B) 有機4級ホフホニウム塩、(C) 有機4級アミノニウム硫酸水素塩および/または1,8-ジアゼビンクロ(5,4,0)-7-ウレデヤルの誘導される塩、(D) ポリヒドロキシン化合物、(E) 金属酸化物および/または金属水酸化物からなるフッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明は、フッ素ゴムを金型を用いてポリオール加硫により成形する際に成形不良のない良好な成形品が得られることから、工業的価値が極めて高く、また、本発明により得られるフッ素ゴムの成形品は、自動車や航空機等の輸送機関のO-リング、オイルシール、ガスケット、シール材、ホース、チューブ、ダイヤゴム等に、また、化学プラントや食品プラント等の同様な部品や一般工業部品に幅広く使用される。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ化ビニリデンおよび、 $\alpha$ -キサフルオロ-“コビレン”を共重合して得られるゴム、またはフッ化ビニリデン、 $\alpha$ -キサフルオロ-“コビレン”および、 $\alpha$ -フルオロエチレンを共重合して得られるゴムを組合せた重複ゴム。

(B) 有機半導体半導体塩 O-O.5~2重量部、  
 (C) 有機半導体半導体硫酸水素塩、および(または)  
 1, 8-ジアゼビンクロン [5-(4-0)-7-ウレア] ベ  
 セルの該導される塩が上述される小分子と 1 横  
 O-O.5~2重量部、

(D) 求出以下(A)之化合物 O—1 ~ 10 重量部。

(E) 金属酸化物: まことに主たる金属水酸化物もししくはそれとの混合物 (0.5 ~ 3.0 重量部) からなる金型を

用いて成形する際の成形不良の原因は、素地の組成物。

【請求項】(1) エラストマー樹脂とアシ加硫により成型を用いて成形されたトライエラスター成形を行った際に請求項1記載のエラストマー組成物を用いる(2) エラストマー加硫成形品の製造法。

### 【免則の詳細な説明】

{ 0 0 0 1 }

【産業上の利用分野】本発明は、主にゴム組成物に関するものである。また、詳しくは加硫性の改善された新規なゴム組成物、およびその加硫成形品の製造法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】この事例は優れた耐熱性、耐油性、耐薬品性等を有することから、自動車部品等を中心に各種の工業分野で広く用いられている。しかししながら、成型を用いては主に熱加硫により成形する際に加硫促進剤として有機4級アミンや云母を用いると、成形品の内部や局部部分等に加硫不足や発泡等が生じ、成形不良を起す事が多かった。また、加硫促進剤として有機4級アミンにウエーブを用いた場合には、成形不良は起きないが、硬さやモリエテスが高くなり、伸びが低下するという問題があった。

[ 11103 ]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金型を用いてゴム等の加硫により成形する際に、成形工具がなく、機械的特性の良好なアーチゴム組成物、およびその加硫成形品の製造法を提供することにある。

[ 0 0 0 4 ]

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の問題点を解決するために純度検討を中心とした結果、加硫促進剤として有機二級アミン、ウレthane-オーナー有機二級アミン、脂肪族水素捕獲剤等、第一回の特許(第1回)

〔5. 4. 14〕 一七一四。左七二から該導されし塩とを併用するとか有効である」とを見いだし、(6)知見に基、此て本発明を完成するに至った。

【0005】本発明は、(A) フルビニ

テルおよび、キサツルオラプロピレンを共重合して導かれるフーラムまたはアセビニリド、キサツルオラム等のビニル系オレフィンモノマーを共重合して導かれるモノマーの重量部、(B) 有機半級アルカリ水酸化物塩酸水素塩酸おもに(アミノヒドロキシカルボン酸) [5-4-0] -7-ウレアや、から誘導される塩(0.05~2重量部)、(D) ピルビドキル化合物(0.1~1.0重量部)、(E) 金属酸化物おもに主なは金属水酸化物(0.5~3.0重量部)からなるアクリルゴム組成物。また本ガラスゴムを脱水ケーブル加硫により金型を用いて圧縮成形、射出成形またはトランクル成形を行な際に諸工場上記載のアクリルゴム組成物を用いる。ノーノ加硫成形品の製造方法を提供する。

【0007】また、これらのアーチ型ゴムの分子量や分子量分布は特に拘束されるわけではなく、用途や成形条件等に応じ、適宜選定される。これらのアーチ型ゴムの製造には、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等の形で、知る重合法が好ましく採用される。

【0008】本発明において、(B) 成分として用いられる有機4級锍アリエニル塩は、アリエニルの代わりにアーチカル加硫において、従来お知り加硫促進剤として使用可能である。

【0010】(A) 成分100重量部に対する(B) 成分の使用量は0.0~0.5~2重量部。好みし、(10~1~1重量部。特に好みし)は0.1~0.6重量部の範囲である。

【001-1】本発明に用いられる (C) 成分の有機4級アミノニウム硫酸水素塩、または1, 3-ジメチルアロ [5, 4, 0]-7-ヒドロセントラル誘導される塩は、加硫促進剤であるとともに (B) 成分と併用するこ

とにより、ゴム製ラムを金型を用いてポリオール加硫により成形する際に、機械的特性を低下させることなく成形品の端部等の成形不良を防止することが可能となる。

【00013】これらの化合物は単独で、または2種以上の混合物として用いられる。(A) 成分10の重畳部に対する(C)成分の使用量は0.05~2重畳部、好ましくは0.1~1重畳部、特に好ましくは0.1~0.5重畳部が範囲である。また、(B)成分および(D)成分は、アーバニルの重畳部に加硫され、予逆反を知的他の加硫促進剤と共に用いてよい。

【0014】本発明に用いられる (D) 成分のシリカ、二酸化チタン、二酸化アルミニウム、二酸化鉄等の無機性化合物は、二、三種のゴムの加硫剤となるものであり、従来公知の化合物に対する使用可能である。(D) 成分としては、ビス(フェニルアリル)、ビス(フェニルエチル)、ハイドロキノン、カゼイン等の高分子脂肪族化合物、ヒドロキノン化合物等が挙げられ、ビス(フェニルアリル)が特に好ましく用いられる。(A) 成分 1.00 重量部に対する (D) 成分の使用量は 0.1 ～ 1.0 重量部、好ましくは 0.1 ～ 0.5 重量部の範囲である。

【0015】本発明に用いられる(E)成分の金属酸化物または金属水酸化物もしくはそれらの混合物はアーモンの加硫時に受取剤として用いられるもので、水素水、水加硫において従来公知の化合物はすべて使用可能である。(E)成分の具体例としては硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム等があげられる。(A)成分と0.0重量部に対する(E)成分の使用量は0.1~3.0重量部、好ましくは1~2.5重量部の範囲である。

【0016】本発明の第一種のゴム組成物における、すなはち必要に応じて他の成分、例えばカーボン、ウレタン樹脂、アクリル酸、アクリル酸塩、酢酸、アセト酸、アセト酸ナトリウム、硫酸、ウレム等の充填剤や補強剤、加工助剤、内部離型剤、接着促進剤、可塑剤、着色剤等を配合することができる。また、天然ゴムや他の合成ゴム、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等との併用することも可能である。

【0017】本発明のアクリルゴム組成物は、前述の各成分を以て成るエラストマー等の通常のゴムの混練装置により

均一に混合することにより得られる。こうして得られたラッパ形の組成物は、例えば射出成形、射出成形やトランクルーム成形等の金型を用いて成形する際に、通常の成形とまったく同様にして成形することが可能である。しかし金型内で成形品の中心部や部分等の加硫不足や発泡等の成形不良が発生が抑制され、良好な成形品を得られる。

【0018】また、本発明のアミド系組成物は、例え  
ば押出し成形、カントリーアー成形、溶剤に溶かしてから  
のローラー成形、ラジカル成形等の通常の成形の成形方  
法により加硫、成形することも可能である。加硫条件  
は、成形上よりとするものや形状や条件により適宜決め  
られるものであるが、おおむね、100°C~400°Cで  
数秒~24時間の範囲である。また、得られた加硫物の  
特性を安定化させるために2次加硫を行ってもよい。そ  
の場合の条件としては、おおむね、150°C~300°C  
で30分~48時間程度である。

[Q019]

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、実施例中、部とは重量部を示す。

### 【0020】实施例1

乳化重合法により、モノマー濃度 [M] = 1.0%、キセラル寸口プロセレント = 6.0、4.0 (重量比)、固有粘度 [ $\eta$ ] = 0.55のモノマー組成を得た。このモノマーをゴム 100 部に対して MT カーボン 30 部、ジメチルアミール APE-1, 5 部、トリエチルベンゼンオキシド水素ムクロイド 10 部、硫酸水素ナトリウムアソニウム 0.2 部、キャロマックス 15.0 (協和化学工業製、酸化マグネシウム) 3 部、およびカバヒート (井川化学製、水酸化カルシウム) 6 部をジロールに注入し、混合してモノマー組成物を得た。

【0-02-1】得られたアーリンガ組成物を厚さ5mmに  
して、幅2cm、長さ18cmに裁断してアーリ  
ンガーフームを作成した。次に、得られたアーリンガーフーム3  
個を内径3.8mm、大きさ2mmのO-リング9個取りの  
金型に横3列にO-リングのキャビティ上に仕込み、1  
7.0度で10分アーリング加硫した。同様にして、O-リ  
ングを9個加硫成形した。

【0022】これらのO-エリグリイドはいずれも加硫不足を発現しない良好な成形品であった。また、ここで得られたO-エリグリイドのゴム組成物を170℃で20分間<sup>1</sup>ノル加硫し、さらに230℃で24時間2次加硫し、厚さ2mmの加硫ゴムのシートを得た。これに、JIS K6301に従い、物性を測定したところ、硬さ73、T.O.D. 3.7%、エラストマーキュリウム 75 kg/cm<sup>2</sup>、引張り強さ 3 kg/cm<sup>2</sup>、伸び 200%だった。

### 〔0023〕比較例1

実施例1-1 硫酸水素ナトリウムアモニウムを用いずに、上記のエタノール水溶液と二ウムアロイドを0.4部用いること以外は実施例1とまったく同様に1

てOーリングを90個加硫成形したところ、90個すべてにおいてウェーブ部分が加硫不足により成形不良をおこした。

#### 【0024】比較例2

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりにサトライチルアンモニウムプロマイドを用いること以外は実施例1とまったく同様にしてOーリングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ7.9、100%モジュラン7.0 kg/cm<sup>2</sup>、引張り強さ153 kg/cm<sup>2</sup>、伸び200%だった。

#### 【0025】実施例2

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりに8-ペンジル-1,8-オクタゼビオクロ[5,4,0]-7-ウンデセンのp-トルエンスルホン酸塩を用いること以外は実施例1とまったく同様にしてOーリングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ7.5、100%モジュラン7.8 kg/cm<sup>2</sup>、引張り強さ171 kg/cm<sup>2</sup>、伸び200%だった。

0%だった。

#### 【0026】実施例3

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりに1,8-ジアゼビオクロ[5,4,0]-7-ウンデセンのp-トルエンスルホン酸塩を用いること以外は実施例1とまったく同様にしてOーリングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ7.4、100%モジュラン7.3 kg/cm<sup>2</sup>、引張り強さ160 kg/cm<sup>2</sup>、伸び200%だった。

#### 【0027】

**【発明の効果】**本発明のフッ素ゴム組成物は、従来のフッ素ゴム同様に優れた特性を有し、かつ金型を用いて加硫成形する際に成形不良を防止できることから工業的価値の極めて高いものである。また、本発明により得られるフッ素ゴムの成形品は、その優れた特性に基づき、自動車や航空機等の輸送機関のOーリング、オイルシール、カスケット、シール材、オーリス、チューブ、ダイヤフラム等に、また、化学プリントや食品プリント等の同様な部品や一般工業部品に幅広く使用される。